(19)日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-46173 (P2002-46173A)

(43)公開日 平成14年2月12日(2002.2.12)

(51) Int.Cl.7	識別記号	F I	テーマコード(参考)
B 2 9 C	61/06	B 2 9 C 61/06	4 F 2 1 0
# B29K	67: 00	B 2 9 K 67:00	
B 2 9 L	7: 00	B 2 9 L 7:00	

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 8 頁)

(21)出願番号	特顏2000-234400(P2000-234400)	(71)出願人	000003160
			東洋紡績株式会社
(22)出願日	平成12年8月2日(2000.8.2)		大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
		(72)発明者	早川 聡
			滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
			<b>趋株式会社総合研究</b> 所内
		(72)発明者	
		(,=,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
			<b>續株式会社総合研究所内</b>
		(GO) SWATT -Hr	
		(72)発明者	12.7
			滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡

## (54) 【発明の名称】 熱収縮性ポリエステル系フィルム

(57)【要約】【課題】 熱風収縮工程において、収縮ん仕上り性に優れ、室温で長期間保管しても、低温での収縮性が著しく低下がなく、収縮斑やシワ、歪みや折れこみなどの不良が発生しにくいポリエステル系の熱収縮フィルムを提供すること。【解決手段】 80℃温水中での10秒処理後の主収縮方向の熱収縮率が40%以上で、フィルムを40℃雰囲気下で160時間放置した前後の、55℃以上75℃以下の温度範囲での温水中10秒処理後の主収縮方向の熱収縮率の変化が15%以下であることを特徴とするポリエステル系の熱収縮フィルムである。

【特許請求の範囲】【請求項1】 熱収縮性ポリエステル系フンエステル系樹脂のフィルムは焼却時に塩化水素ガス等の て、80℃温水中で10秒処理後の主収縮方向の熱収縮 率が40%以上の熱収縮フィルムであって、40℃雰囲 気下で160時間放置した前後での、55℃以上75℃ 以下の温度範囲の温水中で10秒処理後の主収縮方向の 熱収縮率の変化が15%以下であることを特徴とする熱 収縮性ポリエステル系フィルム。【請求項2】 フィルムであって、主収縮方向と直交方向の初期破断率 が5%以下であることを特徴とする熱収縮性ポリエステ 性ポリエステル系フィルムであって、主収縮方向の40 ℃雰囲気下で160時間での自然収縮率が4%以下であ 収縮性ポリエステル系フィルムであって、構成モノマー 成分として、ダイマー酸、ダイマージオール、 ε-カプ ロラクトンのうち、少なくとも1種を含有することを特 徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

ル系フィルムに関し、さらに詳しくは熱風収縮工程にお けるフィルムの熱収縮後の収縮斑、シワ、歪み、折れ込 み等の発生が極めて少なく、かつ、保管による経時での 収縮仕上がり性の低下が極めて少なく、さらに、自然収 縮収縮率の小さい、ラベル、キャップシール用途に好適 な低温収縮性の優れた熱収縮性ポリエステル系フィルム に関するものである。【0002】【従来の技術】従来、熱収縮性ポリエステル系フィルムは80℃温水中での10秒 縮する性質を利用して、収縮包装、収縮ラベル、キャッ プシール等の用途に広く用いられている。なかでも、塩 化ビニル系樹脂やポリスチレン系樹脂、ポリエステル系 樹脂等からなる延伸フィルムがポリエチレンテレフタレ ート(PET)容器やポリエチレン容器、ガラス容器な どの各種容器にラベル用として用いられている。【0003】系フィルムは、特に容器形状によりフィルムラベルが高 時に塩化水素ガス等の有害ガスを発生するなどの問題を 抱えている。また、熱収縮性塩化ビニル系樹脂フィルム をPET容器などの収縮ラベルとして用いると、容器の リサイクル利用に際してラベルと容器を分離してラベル を廃棄する必要がある。さらに、容器の形状により収縮 ラベルが高い熱収縮率を必要とするフルラベル等の用途 においては、熱収縮性塩化ビニル系樹脂フィルムは熱収 縮率が低く収縮不足となる為に使用できない問題があ る。【0004】これに対して、ポリスチレン系樹脂やポリ

有害物質を発生しないため、塩化ビニル系樹脂フィルム に代わる容器用収縮ラベルとして期待されている。【0005】し 収縮後の仕上がり外観性は良好であるものの、耐溶剤性 が悪い為に印刷の際には特殊インキを使用しなければな らない。また、高温での焼却を必要とし、焼却時に多量 請求項1記載の黒煙と異臭を発生するなど、その廃棄にも問題があっ た。さらに、塩化ビニル系樹脂フィルムと同様に収縮ラ ベルが高い熱収縮率を必要とする用途においては収縮不 ル系フィルム。【請求項3】 請求項1、2のいずれかに記載足となる為に使用できない問題がある。これらの問題を 解決できる素材としてポリエステル系樹脂フィルムは非 常に期待され、その使用量も増加してきている。【0006】【系 ることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。【請求収縮性ポリエステル系フィルムも、その熱収縮特性にお いては充分満足できるものではなかった。特に、熱風収 縮工程において、収縮時に収縮斑やシワ、歪みや折れ込 みが発生しやすく、さらに、PETボトル、ポリエチレ ンボトル、ガラス瓶などの容器に被覆収縮する際に、あ らかじめ収縮前のフィルムに印刷した文字、図柄が収縮 後に歪んだり、容器へのフィルムの密着が充分でなかっ たりするなどの問題を有していた。さらに、室温で長期 間保管すると、収縮工程において、低温での収縮性が著 【発明の詳細な説明】【0001】【発明の属する技術分野】しく低下するため、収縮が急に起こり、収縮斑やシワ、 歪みや折れこみなどの不良がさらに発生しやすくなると いう問題があり、それを改善するために低温での収縮率 を上げ過ぎると自然収縮率が大きくなる問題があった。【000~ 技術の実状に鑑み、ポリエステル系の熱収縮フィルムに ついて鋭意検討した結果、本発明に到達したものであ る。すなわち、上記目的を達成する為に、本発明の熱収

> 特徴とするものである。【0008】上記の特性を有する熱収縮性 い収縮率を必要とするフルラベル用途やキャップシール 用途に好適に用いられ、低温での収縮性の低下が少ない ため、長期間保管しても低温での収縮率が低下せず、優 れた収縮仕上がり性を維持できる。すなわち、一般的な 低温保存ではなく、より高温、例えば常温で保存しても 品質が長期間維持でき、さらに品質保持期間を伸ばすこ とが可能となる。また、長期保存後においても収縮斑、 シワ、歪み、折れ込み等が少ない美麗な収縮仕上がり外 観を得ることができる。

処理後の主収縮方向の熱収縮率が40%以上で、フィル

ムを40℃雰囲気下で160時間放置した前後の、55

℃以上75℃以下の温度範囲での温水中10秒処理後の

主収縮方向の熱収縮率の変化が15%以下であることを

【0009】本発明の好適な実施様態としては、フィル ムの主収縮方向と直交方向の初期破断率が5%以下であ ることができる。ここで、初期破断率とは、JIS-C 初期破断率=(x/n)×100(%)

【0010】上記の特性を有する熱収縮性ポリエステル 系フィルムは、耐破れ性に優れているために、印刷やチ ュービング加工の際にフィルムの切断によるロスを低減 することができ、また、高速で加工することも可能であ る。【0011】本発明のさらなる好適な実施様態は、フィ ルムの主収縮方向の、40℃雰囲気下で160時間での 自然収縮率が4%以下であることができる。【0012】上記らに向上し、また、特に長期間経時後も低温領域での収 系フィルムは、寸法安定性に優れ、フィルムをロール巻 の形態で長期間保管しても、熱収縮性フィルムの欠点で ある、自然収縮によるフィルムのタルミや巻き締まり、 偏肉等の発生を抑制することができる。すなわち、一般 的な低温保存ではなく、より高温、例えば常温で保存し てもフィルムの良好なロール巻の状態が長期間維持でき るので、さらに保管期間を伸ばすことが可能となる。

-2318に準じ破断伸度を主収縮方向と直交方向に測 定し(試料数n=20)破断伸度が5%以下の試料の数 (x) を求め、下記式1より算出した値を意味する。 (式1)

【0013】本発明のさらなる好適な実施様態は、構成 モノマー成分として、ダイマー酸、ダイマージオール、 ε-カプロラクトンのうち、少なくとも1種を含有する ことができる。【0014】本発明の熱収縮性ポリエステルフィル フィルムは、上記構成成分を含有することにより、低温 から高温まで幅広い温度域において収縮仕上がり性がさ 縮率変化を低減させることができ、及び耐破れ性が向上 する。【0015】なお、本発明において、「主収縮方向」と は、正方形に裁断した熱収縮性ポリエステル系フィルム を80℃(誤差範囲±0.5℃)の温水中に浸漬し、無 荷重状態で10秒間処理して熱収縮させた前後のフィル ムの隣り合う2辺の長さの変化より、下記式2用いて算 出した熱収縮率が大きい方の辺に平行な方向を指す。

熱収縮率= {([熱収縮前の長さ]-[熱収縮後の長さ])

/[熱収縮前の長さ]} ×100 (\*

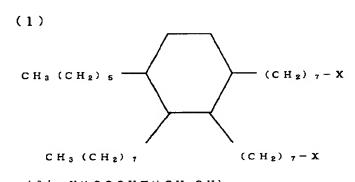
【0016】【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態0%以下であることがより好ましい。【0018】また本発明にネ する。本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、主 収縮方向の80℃温水中での10秒処理後の熱収縮率が 40%以上であることが必要である。熱収縮率が40% 未満であると、容器形状によりフィルムラベルが高い収 縮率を必要とするフルラベル用途やキャップシール用途 では、収縮不足のために収縮仕上がり性が不良となる。 より安定した収縮仕上がり外観性を得る為には、主収縮 方向の80℃温水中での10秒処理後の熱収縮率が50 %以上であることが好ましく、60%以上であることが 特に好ましい。また、主収縮方向と直交方向の熱収縮率 に関しては特に制限するものではないが、熱収縮率が大 きいとラベルのタテ方向の収縮によるタテヒケや図柄の 歪みが発生するので80℃温水中での10秒処理後の熱 収縮率が15%以下であることが好ましい。【0017】本発ィルムの厚みは特に限定するものではないが、例えばラ ℃雰囲気下で160時間放置した前後の、55℃以上7 5℃以下の温度範囲での温水中10秒処理後の主収縮方 向の熱収縮率の変化が15%以下であることが必要であ る。熱収縮率の変化が15%を越えると、フィルムを室 温で長期間保管した際、熱収縮工程における、低温での 収縮性が著しく低下する。その結果、長期保存したフィ ルムは、熱収縮工程において、ある温度で収縮が一気に 始まるため、収縮斑やシワ、歪みや折れこみなどの不良 率が増加し、工業生産上問題となる。工業生産における 安定性の見地からは、フィルムを40℃雰囲気下で16 0時間放置した前後の、フィルムの熱収縮率の変化が1

主収縮方向と直交方向の初期破断率が5%以下であるこ とが好ましく、特に0%であることが好ましい。初期破 断率が5%を超えるとフィルムの耐破れ性が悪くなる。 熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、主収縮方向に分 子が配向しているので、耐破れ性が悪くなると、分子の 配向方向に沿って裂け易くなり、印刷やチュービング加 工などの加工工程でのテンションによりフィルムの破断 が起こり加工の操業性が低下する問題がある。【0019】さらに 方向の、40℃雰囲気下で160時間での自然収縮率が 4%以下であることが必要である。自然収縮率が4%を 超えると、常温下での寸法安定性が悪くなり、フィルム をロール巻の形態で長期間保管した場合に、よるフィル ムのタルミや巻き締まり、偏肉等の欠点が発生する。【0020】

ベル用収縮フィルムとして10~200μmが好まし く、20~100μmがさらに好ましい。【0021】本発明の表 に使用するポリエステル樹脂は、ジカルボン酸成分とし て、芳香族ジカルボン酸又はそれらのエステル形成誘導 体、又は脂肪族ジカルボン酸と、多価アルコール成分を 主成分とするものである。芳香族ジカルボン酸として、 例えばテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレン-1, 4-もしくは-2, 6-ジカルボン酸、5-ナトリウム スルホイソフタル酸等が挙げられる。またこれらのエス

テル誘導体としてはジアルキルエステル、ジアリールエ ステル等の誘導体が挙げられる。また脂肪族ジカルボン 酸としては、ダイマー酸、グルタル酸、アジピン酸、セ バシン酸、アゼライン酸、シュウ酸、コハク酸等が挙げ られる。また、p-オキシ安息香酸などのオキシカルボ ン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等の多 に使用するポリエステル樹脂の多価アルコール成分とし ては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ダ イマージオール、プロピレングリコール、トリエチレン グリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグ リコール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1,6-ヘキサンジ オール、3-メチル1,5-ペンタンジオール、2-メ チルー1、5ーペンタンジオール、2、2ージエチルー 1, 3-プロパンジオール、1, 9-ノナンジオール、 1,10-デカンジオールなどのアルキレングリコー ル、ビスフェノール化合物又はその誘導体のエチレンオ キサイド付加物、トリメチロールプロパン、グリセリ ン、ペンタエリスリトール、ポリオキシテトラメチレン

グリコール、ポリエチレングリコール等が挙げられる。 また、多価アルコールではないが、イプシロンカプロラ クトンが挙げられる。【0023】これらのジカルボン酸成分、纟 ル成分のうちでジカルボン酸成分としてダイマー酸成 分、多価アルコール成分としてダイマージオール成分、 又は多価アルコールに代えて ε 一カプロラクトン成分の 価のカルボン酸を、必要に応じて併用してもよい。【0022うち少なくとも1種を構成成分として含有するポリエス テルであることが好ましい。ダイマー酸及び/又はダイ マージオール及び/又は ε 一カプロラクトンを構成成分 として含有することで、経時での低温収縮率の低下を抑 制する効果がある。また、フィルムの耐破れ性を維持し つつ、低温での収縮性を上げることができるので、フィ ルム特性をコントロールしやすくなる。ダイマー酸及び /又はダイマージオールは下記の化学式1で示される (1)と(2)の構造を有する成分を主成分とする混合 物であり、好ましい構成比は(1):(2)=10:9 0~90:10である。またダイマー酸及び/又はダイ マージオールは水洗精製されていることが好ましい。【0024】



(式中、XはCOOH又はCH2OH)

(式中、XはCOOH又はCH<sub>2</sub>OH)

【0025】本発明における80℃の熱収縮率とフィル ムを40℃雰囲気下で160時間放置した前後の、55 ℃以上75℃以下の温度範囲での熱収縮率の変化及び、 フィルムの主収縮方向と直交方向の初期破断率、及び自 然収縮率は前述のポリエステル樹脂の構成成分等を用い ることと、フィルムの製膜条件を組み合わせることによ り、本発明の目的とする範囲内に制御することが可能で ある。該ポリエステルは、単独でもよいし、2種以上を 混合して用いてもよい。2種以上を併用する場合は、ポ リエチレンテレフタレートと共重合ポリエステルの混合 系であってもよく、又、共重合ポリエステル同士の組み

合わせでもかまわない。また、ポリブチレンテレフタレ ート、ポリシクロヘキシレンジメチルテレフタレート、 ポリエチレンナフタレートなどのホモポリエステルとの 組み合わせであってもよい。Tgの異なる2種類以上の ポリエステルを混合する方法も本発明の有効な達成手段 とすることができる。該ポリエステルに含有されるポリ エステル全体の10~90モル%がエチレンテレフタレ ートユニットであることが好ましい。より好ましくは1 5~85モル%である。エチレンテレフタレートユニッ トが10モル%より少ないとフィルムの耐破断性や耐溶 剤性が悪化してしまい、90モル%を越えると熱収縮率 が低下し、充分な収縮性能が得られないので好ましくな い。該ポリエステルは常法により溶融重合することによ って製造できるが、これに限定されるものではなくその 他の重合方法によって得られるポリエステルであっても よい。該ポリエステルの重合度は、固有粘度にして 0. 3以上1.3以下のものが好ましい。【0026】該ポリエス達成するには主収縮方向としては横方向が実用的である 度などの耐熱性改善の目的で、酸化アンチモン、酸化ゲ ルモニウム、チタン化合物等の重合触媒以外に、酢酸マ グネシウム、塩化マグネシウム等のMg塩、酢酸カルシ ウム、塩化カルシウム等のCa塩、酢酸マンガン、塩化 マンガン等のMn塩、塩化亜鉛、酢酸亜鉛等のZn塩、 塩化コバルト、酢酸コバルト等のCo塩 を、生成ポリ エステルに対し各々金属イオンとして300ppm以 下、リン酸またはリン酸トリメチルエステル、リン酸ト リエチルエステル等のリン酸エステル誘導体を燐(P) 換算で200ррm以下添加することも可能である。【002熱を行うことが好ましい。横方向の延伸はTg−20℃ 成ポリエステルに対し300ppm、またP量が200 ppmを越えるとポリマーの着色が顕著になるのみなら ず、ポリマーの耐熱性及び耐加水分解性も著しく低下す る。【0028】このとき、耐熱性、耐加水分解性等の点 で、総P量(P)と総金属イオン量(M)とのモル原子 比 (P/M) は、0.4~1.0であることが好まし い。モル原子比 (P/M) が 0. 4未満または 1. 0を 越える場合には、本発明の組成物の着色、粗大粒子の発 生が顕著となり、好ましくない。【0029】該ポリエステルる。しかしながら2.3倍を超えて延伸すると、主収縮 が、ジカルボン酸類とグリコール類とを直接反応させ得 られたオリゴマーを重縮合する、いわゆる直接重合法、 ジカルボン酸のジメチルエステル体とグリコールとをエ ステル交換反応させたのちに重縮合する、いわゆるエス テル交換法などが挙げられ、任意の製造法を適用するこ とができる。【0030】上記金属イオン及びリン酸及びその縦横、横縦、縦横縦、横縦横等のいずれの方式でもよ の添加時期は特に限定しないが、一般的には金属イオン 類は原料仕込み時、すなわちエステル交換前またはエス テル化前に、リン酸類は重縮合反応前に添加するのが好 ましい。【0031】また、必要に応じて、シリカ、2酸化チ・℃以上、好ましくは0.0013~0.0020カロ ン、カオリン、炭酸カルシウム等の微粒子を添加しても よく、更に酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、着 色剤、抗菌剤等を添加することもできる。なおフィルム を形成する為の好ましい固有粘度は限定されるものでは ないが通常 $0.40\sim 1.30d1/g$ である。【0032】はなく、前・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施す ードライヤー、パドルドライヤー等の乾燥機、又は真空 乾燥機を用いて乾燥し、200~300℃の温度でフィ ルム状に押し出す。あるいは、未乾燥のポリエステル原

料をベント式押し出し機内で水分を除去しながら同様に フィルム状に押し出す。押し出しに際してはTダイ法、 チューブラ法等、既存のどの方法を採用しても構わな い。押し出し後急冷して未延伸フィルムを得る。該未延 伸フィルムに対して延伸処理を行うが、本発明の目的を ので以下主収縮方向が横方向である場合の製膜法の例を 示すが、主収縮方向を縦方向とする場合も下記方法にお ける延伸方向を90度変えるほか通常の操作に準じて製 膜することができる。【0033】また、目的とする熱収縮性ポリ フィルムの厚み分布を均一化させることに着目すれば、 テンターを用いて横方向に延伸する際、延伸工程に先立 って実施される予備加熱工程では熱伝導係数を0.00 13カロリー/cm<sup>2</sup>·sec·℃以下の低風速でTg +0℃~Tg+60℃までのフィルム温度になるまで加 ~Tg+40℃の温度で、2.3~7.3倍、好ましく は2.5~6.0倍延伸する。しかる後、50℃~11 0℃の温度で、0~15%の伸張あるいは0~15%の 緩和をさせながら熱処理し、必要に応じて40℃~10 0℃の温度でさらに熱処理をして熱収縮性ポリエステル 系フィルムを得る。【0034】延伸の方法としては、テンターで 延伸ばかりでなく、縦方向に1.0倍~2.3倍以下、 好ましくは1.1倍~1.8倍の延伸を施すことができ 方向と直交方向の80℃温水中での10秒処理後の熱収 縮率が大きくなり、15%を超えるので本発明には好ま しくない。該2軸延伸では、逐次2軸延伸、同時2軸延 伸のいずれでもよく、必要に応じて再延伸を行ってもよ い。また、逐次2軸延伸においては延伸の順序として、 い。延伸に伴うフィルムの内部発熱を抑制し、巾方向の フィルム温度斑を小さくする点に着目すれば、延伸工程 の熱伝達係数は 0.0009カロリー/cm<sup>2</sup>・sec リー $/ cm^2 \cdot s e c \cdot \mathbb{C}$ の条件がよい。以上に説明し たように本発明はフィルム原料のポリエステル組成と延 伸方法との組み合わせによって達成される。【0035】【実施を に詳細に説明するが、以下の実施例に限定されるもので ることは全て本発明の技術範囲に包含される。 また、

実施例及び比較例で得られたフィルムの物性の測定・評

所定温度±0.5℃の温水中に無荷重状態で10秒間処

価方法を下記に示す。【0036】(1)熱収縮率試料フィルムを

理して熱収縮させた後、フィルムの縦及び横方向の寸法 を測定し、下記2式に従い熱収縮率を求めた。該熱収縮 率の大きい方向を主収縮方向とした。

(式1)

熱収縮率= {([熱収縮前の長さ]--[熱収縮後の長さ])

/[熱収縮前の長さ]} ×100('

【0037】(2)熱収縮率の変化値フィルムを温度40℃±測定温度でのエージング前後の熱収縮率の差を熱収縮率 制御した恒温恒湿器内に160時間放置しエージング後 取り出し、エージング前後のサンプルについて上記 (1) の方法にて55℃・60℃・65℃・70℃・7 5℃の熱収縮率を測定し、各測定温度でのエージング前 後の熱収縮率の差を算出し、熱収縮率の差が最大となる

の変化値とした。【0038】(3)初期破断率 JIS-C-2: 交方向に測定し(試料数 n = 20) 破断伸度が5%以下 の試料の数 (x) を求め、下記式1より算出した値を意 味する。

## 初期破断率=(x/n)×100(%)

【0039】(4)自然収縮率試料フィルムを主収縮方 向と直交方向にそれぞれ40cm×2cmの長方形に裁 断し、温度40℃±1℃、相対湿度30%±2%に制御 した恒温恒湿器内に160時間放置しエージング後取り 出し、フィルムの主収縮方向の寸法を測定し、下記3式 に従い主収縮方向の自然収縮率を求めた。

自然収縮率= {([エージング前の長さ]-[エージング後の長さ])

/[エージング前の長さ

【0040】(5)収縮仕上がり性熱風式熱収縮トンネルにて分に対して)、重縮合触媒として三酸化アンチモン0. 秒)の熱風で通過時間10秒にて、ガラス瓶 (300m 1) に、草色、金色、白色のインキで3色印刷した熱収 縮フィルムラベルを装着後、通過させて収縮仕上がり性 を目視にて判定した。なお、収縮仕上がり性のランクに び部分環流式冷却器を備えたステンレススチール製オー トクレーブに二塩基酸成分としてジメチルテレフタレー ト (DMT) 100モル%、グリコール成分としてエチ レングリコール (EG) 73モル%とネオペンチルグリ コール (NPG) 27モル%の組成で、グリコールがモ ル比でメチルエステルの2.2倍になるように仕込み、 エステル交換触媒として酢酸亜鉛を0.05モル(酸成

025モル%(酸成分に対して)添加し、生成するメタ ノールを系外へ留去しながらエステル交換反応を行っ た。その後、280℃で0.2トールの減圧条件のもと で重縮合反応を行い固有粘度 0.66 d l/gのポリエ ついては5段階評価を行い、5:仕上がり性最良4:仕上がりステル(A)を得た。【0042】上記と同様な方法により、表1 エステルを得た。なお、ブタンジオール(BD)、ダイ マージオール (DIDO) もそれぞれ用いた。それぞれ のポリエステルの固有粘度は、(B):0.69d1/ g, (C):1.25dl/g, (D):0.60, (E): 0. 63, (G): 0. 70, (H): 0. 6 5 であった。なお、(F) の還元粘度は(F): 1.3 0であった。還元粘度:ポリマー0.05gを25mlの混合溶液 (フェノール・テトラクロロエタン=60/40) に溶 かして、オストワルド粘度計を用いて30℃で測定し た。【0043】【表1】

ポリエステル	ジカルポン酸成分 (モル%)		エステル 成分 (モル%)	ジオール成分 (モル%)				
記号	DMT	DMN	DIA	εCL	EG	ВD	NPG	DIDO
A	100			<del>                                     </del>	73		27	
В	100		·		100			
С	100					100		
D	3 0	7 0	I		90			10
E	8	9 2			100			
F	8 0			20		8.0		
G	8 5	15			91			9
H	9 6		4		8 4		16	

【0044】(実施例1)表1に示すポリエステルAを 48wt%、Bを32wt%、Fを20wt%をそれぞ

れレジンの状態で混合し、280℃で溶融押出し後急冷 して、厚さ180μmの未延伸フィルムを得た。該未延 伸フィルムを100℃で10秒間予熱後、横方向に85 ℃で1.3倍さらに80℃で1.5倍、さらに75℃で 2. 0倍延伸し、ついで60℃に冷却後、70℃で3% 伸張しながら10秒間熱処理を行い厚さ45μmの熱収 縮性ポリエステル系フィルムを得た。得られたフィルム 95wt%、Bを5wt%それぞれレジンの状態で混合 し、280℃で溶融押出し後急冷して、厚さ180µm の未延伸フィルムを得た。該未延伸フィルムを100℃ で10秒間予熱後、横方向に85℃で1.3倍さらに8 0℃で1.5倍、さらに75℃で2.0倍延伸し、つい で60℃に冷却後、70℃で3%伸張しながら10秒間 熱処理を行い厚さ45μmの熱収縮性ポリエステル系フ ィルムを得た。得られたフィルムの物性値を表2に示 す。【0046】(実施例3)表1に示すポリエステルH を、280℃で溶融押出し後急冷して、厚さ180µm の未延伸フィルムを得た。該未延伸フィルムを100℃ で10秒間予熱後、横方向に85℃で1.3倍さらに8 0℃で1.5倍、さらに75℃で2.0倍延伸し、つい で60℃に冷却後、70℃で3%伸張しながら10秒間 熱処理を行い厚さ45μmの熱収縮性ポリエステル系フ ィルムを得た。得られたフィルムの物性値を表2に示 す。【0047】(実施例4)表1に示すポリエステルDを 275℃で溶融押出し後急冷して、厚さ185µmの未 延伸フィルムを得た。該未延伸フィルムを105℃で8 秒間予熱後、横方向78℃で4.1倍に延伸し、ついで 65℃で固定しながら10秒間熱処理をして厚さ45μ mの熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。得られた フィルムの物性値を表2に示す。【0048】(比較例1)表ィルムを得た。得られたフィルムの物性値を表2に示 63wt%、Bを10wt%、Cを27wt%をそれぞ れレジンの状態で混合し、275℃で溶融押出し後急冷

して、厚さ190μmの未延伸フィルムを得た。該未延 伸フィルムを110℃で10秒間予熱後、横方向に77 ℃で4. 2倍延伸し、ついで72℃で固定しながら10 秒間熱処理を行い厚さ45μmの熱収縮性ポリエステル 系フィルムを得た。得られたフィルムの物性値を表2に の物性値を表 2 に示す。【 0 0 4 5 】 (実施例 2) 表 1 に示す示す。【 0 0 4 9 】 (比較例 2) 表 1 に示すポリエステル A を 55wt%、Bを20wt%、Cを25wt%をそれぞ れレジンの状態で混合し、275℃で溶融押出し後急冷 して、厚さ190μmの未延伸フィルムを得た。該未延 伸フィルムを100℃で8秒間予熱後、横方向に80℃ で3.9倍延伸し、ついで72℃で固定しながら10秒 間熱処理を行い厚さ45μmの熱収縮性ポリエステル系 フィルムを得た。得られたフィルムの物性値を表2に示 す。【0050】(比較例3)表1に示すポリエステルAを 50wt%、Bを30wt%、Cを10wt%をそれぞ れレジンの状態で混合し、275℃で溶融押出し後急冷 して、厚さ175μmの未延伸フィルムを得た。該未延 伸フィルムを100℃で8秒間予熱後、横方向に80℃ で3.9倍延伸し、ついで83℃で固定しながら10秒 間熱処理を行い厚さ45μmの熱収縮性ポリエステル系 フィルムを得た。得られたフィルムの物性値を表2に示 す。【0051】(比較例4)表1に示すポリエステルAを 32wt%、Bを50wt%、Cを10wt%、Eを8 w t %それぞれレジンの状態で混合し、280℃で溶融 押出し後急冷して、厚さ180μmの未延伸フィルムを 得た。該未延伸フィルムを110℃で8秒間予熱後、横 方向85℃で4.0倍延伸し、ついで75℃で10秒間 熱処理をして厚さ45μmの熱収縮性ポリエステル系フ す。【0052】【表2】

	80℃熱収縮(%)	熱収縮率の 変化値 (%)	初期破断率 (%)	自然収縮率	熱風収縮仕上り性	
				(%)	エージング 前	エージング 後
実施例1	6 5	12 (65°C)	0	1.4	5	5
実施例2	5 9	13 (65°C)	0	1.9	5	5
実施例3	5 8	11 (70°C)	0	1. 1	5	5
実施例4	63	13 (70°C)	0	4. 5	3	3
比較例1	7 1	30 (70°C)	0	0.8	4	2
比較例2	6 9	19 (70°C)	30	0.7	4	2
比較例3	38	12 (70℃)	1 0	0.5	1	1
比較例4	4 8	19 (70%)	0	1.0	2	2

【0053】【発明の効果】本発明の熱収縮性ポリエステル系ムは、熱風収縮工程において収縮時に収縮斑やシワ、歪 み、折れ込み等の欠点の発生が極めて少なく美麗な収縮

仕上がり外観を得ることができ、特に保存による経時で の収縮仕上がり性の低下が極めて少なく、かつ自然収縮 収縮率が小さいので、ラベル、キャップシール用途に好 適に用いられるものである。

――一フロント

(72)発明者 多保田 規

愛知県犬山市大字木津前(72)発明者 伊藤 勝也

滋賀県大津市堅田二丁目1看